

成層圏オゾン及びオゾン層破壊関連物質の観測

Measurements of Stratospheric Ozone and Species Related to Ozone Depletion

中 根 英 昭*

Hideaki Nakane

1. はじめに

オゾン層破壊は典型的な地球環境問題と言われる。それは、

- (1) 例え一国が原因であっても影響は全地球に広がり、
- (2) 目に見えない形で始まり、影響が誰の目にも明らかになった時には手遅れであり、
- (3) 従って、観測に基づく研究が不可欠である、

という地球環境問題共通の特徴が明瞭に見られるからである。

ここでは、科学的知見が最も依拠するオゾン層の観測がどのようにして行われているかについて述べる。衛星観測については、本特集の他の報告で述べられているので簡単に触れるにとどめ、主に地上からの遠隔計測を中心に報告する。

2. オゾン層破壊—現在の焦点

2.1 オゾン層とは

オゾン層は、「厚さ3ミリの宇宙服」に例えられることがあるが、本当に薄い層が成層圏にあるのではなく、地上付近から50km以上の高さまでオゾンは分布している。成層圏で濃度が一番高いので、「成層圏オゾン」と呼ばれている。オゾンが紫外線をどれだけさえぎるかは、地上から大気の上端までのオゾンの全量で決まる。オゾンの濃度はそれぞれの高度のオゾンの分圧で表されることがあるが、最大でも500万分の1気圧程度である。これを1気圧になるまで圧縮した場合の厚みで地上から大気上端までのオゾンの全量を表す。このオゾンの厚みが、地球全体の平均で3ミリメートル程度になる。普通は、3桁の数字を表しやす

いように100倍して「300ドブソン単位 (DU)」と表す。オゾン全量は、冬のカムチャツカ付近で最大で500 DU、通常一番小さい熱帯で200DUだが、本来は300 DUあるはずの南極では、オゾンホールの際には最低100DUにまで下がる。日本では、冬から春の北海道が最大で、420DU、最小が冬の沖縄で、230DU程度である。冬から春にかけての北海道は日本一オゾン層に守られている訳だが、オゾン全量の減少トレンドも日本最大である。

2.2 オゾン層破壊の現状と将来

最近約20年について視ると、オゾン全量は減少傾向にあることは疑いない。しかし、フロン等のオゾン層破壊物質の規制の効果により、対流圏中の総塩素濃度は1994年頃にピークを迎え、それ以降減少に転じた。成層圏では約4年遅れ、1998年頃に総塩素濃度のピークが来ると予想され (図-1)、「その他の条件が同じであれば」、オゾン層は回復に向かうと期待されている¹⁾。このため、オゾン層破壊の問題は、「地球環境問題における最初のサクセスストーリー」になる可能性がある。

しかしながら、南極オゾンホールや北極域のオゾン

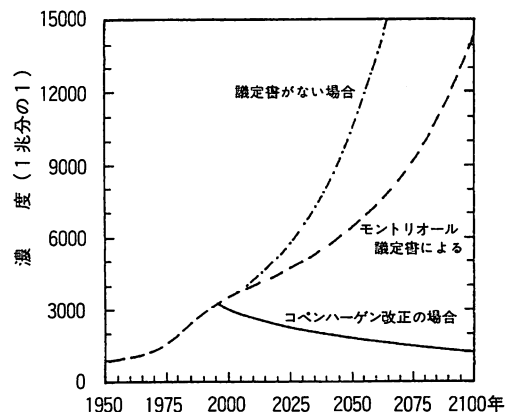


図-1 成層圏塩素濃度の推定値及び予測値¹⁾

* 環境庁国立環境研究所地球環境研究グループ
オゾン層研究チーム総合研究官
〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

層破壊は過去最悪の状況にある。「その他の条件」, 特に地球温暖化のためにオゾン層破壊がより長期化しようとしている可能性もある²⁾。今後5~10年の観測とそれに基づいた将来予測が重要である。

3. オゾン層破壊反応と測定すべき物質

オゾン層破壊に関連する重要な反応は,

- (1) オゾン生成反応,
- (2) オゾン破壊連鎖反応,
- (3) 連鎖反応の終結反応,
- (4) オゾンホール等に関連する不均一反応と関連反応

に分けられる。表1に上記の反応を示した。また、計測すべき物質を網掛けで示した。

オゾン破壊連鎖反応で最も重要な反応はX=Clの場合でClO_xサイクルと呼ばれる。この反応は高度40km付近で最も有効に働く。ノーベル化学賞を受賞したローランドとモリーナが発見したオゾン層破壊反応はこれである。連鎖反応が無限に続かないのは終結反応があるからであるが、ここで重要なのはその結果出来る貯留物質 (reservoir) である。これが再び塩素原子を放出するようなことがあれば連鎖反応が継続し、極めて危険なオゾン層破壊が起こることになる。これが、オゾンホールのメカニズムである。すなわち、南極の成層圏の低温 (-78℃以下) 下で出来る硝酸三水和物や氷の雲 (極域成層圏雲; PSC) の表面上で不

表1 オゾン層の化学と計測すべき物質

オゾン生成反応 $O_2 + h\nu \rightarrow 2O$ $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ $O_3 + O \rightarrow 2O_2$	オゾン破壊連鎖反応 $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$ $XO + O \rightarrow X + O_2$ 正味: $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ (X=H, OH, NO, Cl)
Xの供給源 X=H, OH; CH ₄ , H ₂ O, H ₂ X=NO; N ₂ O, SST排ガス X=Cl; CFC (フロン)	連鎖反応の終結反応 $ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$ $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3 + M$ $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$
オゾンホールに特有の反応, $ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3$ $ClONO_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HNO_3$ $HCl + HOCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$ $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ $(ClO)_2 + h\nu \rightarrow Cl + ClO_2$ $BrO + ClO \rightarrow Br + OClO$	不均一反応 (オゾンホール; PSC上, 絹雲上) (オゾンホール; PSC上) (絹雲上) (硫酸エアロゾル上) (オゾンホール関連ラジカル反応) (オゾンホール関連ラジカル反応)

均一反応が起こり再び活性な塩素化合物を放出するのである。同様な反応が絹雲粒子上でも起こることが最近分かってきた。また、火山噴火などによって出来る成層圏の硫酸エアロゾル上でも不均一反応が起こる。これも最終的にはオゾン破壊につながる。これらの不均一反応は下部成層圏でのオゾン破壊を引き起こす。オゾンホールに特有のラジカル反応も、下部成層圏でオゾン破壊の連鎖反応が働くためには不可欠である。表1において、同じ物質に対して網掛けを何度も行うことは避けたが、全く別の働きをしている場合には何度も網掛けを行った。また、現在観測できない物質は網掛けしなかったが、Cl₂, ClO二量体については将来測るべき物質として網掛けを行った。

4. 世界気象機関の全球オゾン観測組織の観測装置

各国の気象機関は、オゾン層破壊が問題になる前から、大気運動のトレーサーとしてオゾンを観測してきた。その観測の基本となってきた測器がオゾン全量を観測するドブソン分光計である。また、オゾン鉛直分布は気球に搭載された化学センサー (オゾンゾンデ) によって観測されてきた。ここではこの二つの測器を紹介する。気象庁ではこれらの測器を、札幌、つくば、鹿児島、那覇、昭和基地の5観測地点に配備し、ドブソン分光計による観測を毎日、オゾンゾンデによる観測を週1回行っている。

4.1 ドブソン分光光度計によるオゾン全量測定法

ドブソン分光光度計は最も長い歴史を持っているオゾン層の測定手法であり、1924年にイギリスのドブソンによって開発され、翌年初めて観測に用いられた。その後改良が加えられ、世界気象機関 (WMO: World

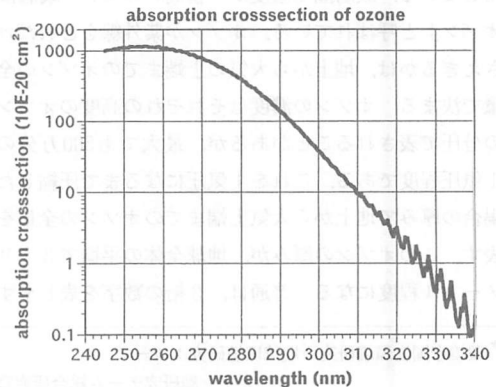


図-2 オゾンの紫外部の吸収スペクトル³⁾。Bass and Pauerより作図

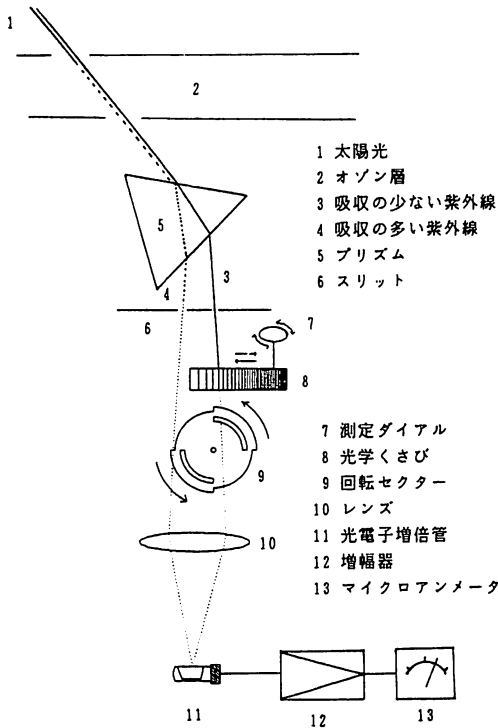


図-3 ドブソン分光計の原理⁴⁾

Meteorological Organization) のオゾン観測組織 (GO₃OS : Global Ozone Observing System) によって、1957年の国際地球観測年以降組織的な観測が行われるようになった。

ドブソン分光光度計は、300nm付近のオゾンの吸収スペクトル (図-2) が波長によって大きく変化することを利用し、石英プリズムを用いた二重分光器によって太陽紫外線強度を測定し、地上から大気上端までのオゾンの気柱全量 (オゾン全量) を得る装置である。しかし、太陽紫外線強度のスペクトルを測定するのではなく、光学くさびを用いて2波長の信号強度を等しくすることによって2波長の紫外線強度比を測定する方式を採用している。通常のオゾン観測に用いられる波長は、305.5nmと325.4nm (波長組A) 及び317.6nmと339.8nm (波長組D) である。二つの波長組を用いる主な理由は、エアロゾルによる光の減衰の効果を補正するためである。測定原理図を図-3に示す。ドブソン分光光度計による測定のランダム誤差は年平均値に対して±0.5% (標準偏差) であるが、系統誤差は装置の検定の質に強く依存する。比較観測の結果によると検定の変動は1~2%である。最近、プリズムや光学くさびではなく、回折格子と光子計数法を用い

表2 NDSCの測定対象と使用される測器

微量成分 (高度)	測器
オゾン気柱全量	ドブソン分光光度計
オゾン (0-20km)	レーザーレーダー
オゾン (15-45km)	レーザーレーダー
オゾン (25-75km)	マイクロ波 (ミリ波)
気温 (30-80km)	レーザーレーダー
ClO (25-45km)	マイクロ波 (ミリ波)
水蒸気 (0-30km)	気球搭載湿度計
水蒸気 (>20km)	マイクロ波
エアロゾル (0-30km)	レーザーレーダー
二酸化窒素 (成層圏全量)	可視・紫外分光計
塩化水素 (成層圏全量)	赤外分光計
メタン (成層圏全量)	赤外分光計
一酸化二窒素 (20-50km)	マイクロ波 (ミリ波)
硝酸 (成層圏全量)	赤外分光計
ClONO ₂ (成層圏全量)	赤外分光計
OH (40-60km)	紫外蛍光ライダー
HO ₂	マイクロ波 (ミリ波)

たブリューワー分光計も併用されるようになってきたが、オゾン全量と共に地上紫外線スペクトルの観測に用いられている。

4.2 オゾンゾンデ

オゾンをヨウ化カリウム溶液に通し、オゾンによる酸化反応を電気化学的に検出することによってオゾン濃度を観測する装置である。本センサーは約1kg程度の重量であり、小型気球に取り付けて地上から高度約35kmまでのオゾンと気温を観測する。測定精度は5%から10%である。

5. 新しい成層圏オゾン層観測ネットワーク

世界気象機関による観測だけでは表1にあげた測定すべき物質を十分に観測することができない。また、オゾン鉛直分布の観測の精度もあまり良くない。そこで一連の遠隔観測装置を備えた観測地点からなる新しい国際的なネットワーク「成層圏変化検出のためのネットワーク ; Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC)」が立ち上げられた。ここでは表2に示された測器が用いられている。

この一連の測器を備えた観測地点を、まず緯度帯ごとに、次に経度方向に展開することがこのネットワークの基本的な計画である。ここでは、NDSCで用いられている主要な測器について紹介する。

5.1 レーザーレーダー

レーザーレーダーは、レーザー光をパルス的に発射し、空気やエアロゾル粒子から散乱されてきた光を検出し、発射から受信までの時間から散乱体の高度を、

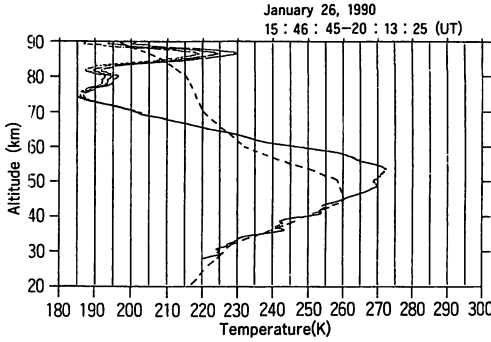


図-4 レーザーレーダーによって測定されたつくば上空の気温鉛直分布測定例⁵⁾

信号強度から散乱体の濃度を測定する装置である。距離（高度）を直接測定するため高い測定精度が得られる。散乱体（エアロゾル、空気密度）そのものを測定対象とするレーザーレーダーと、光路中の気体成分（オゾン等）による吸収を利用する差分吸収レーザーレーダーがある。

(1) 気温・エアロゾル測定用レーザーレーダー

オゾンなどの気体の吸収を受けない波長レーザー光を用いると、散乱光には、エアロゾルによるミー散乱と空気によるレーリー散乱による光が含まれている。高度30km以上ではエアロゾルの寄与を無視することができるので、信号強度から大気密度の鉛直分布（相対値）が得られる。これに、理想気体の式及び静水圧の式を考慮して解析すると、気温の鉛直分布が得られる。気温の高度分布から、成層圏の力学的な変動に関する情報が得られる他、二酸化炭素の増加やオゾン層破壊による成層圏の寒冷化のモニタリングに適している。地球温暖化は対流圏のことで、成層圏では気温は低下するのである。

高度30km以下では、高層気象観測データが利用できるため、気温、気圧の鉛直分布から大気密度、従って、レーリー散乱強度の鉛直分布を計算することができる。これをレーザーレーダー信号から差し引くと、エアロゾルによるミー散乱強度（エアロゾル濃度）の鉛直分布が得られる。南極や北極での極域成層圏雲（PSC）、ピナツポ火山噴火によって生じた成層圏硫酸エアロゾル、絹雲の観測に使用されている。

(2) オゾン観測用レーザーレーダー

オゾンによって適度に吸収される波長（例えば308 nm）のレーザー光と吸収されない波長（例えば355 nm）の2種類のレーザー光パルスを上空に発射し、成層圏の空気に散乱されて戻ってきたレーザー光を望

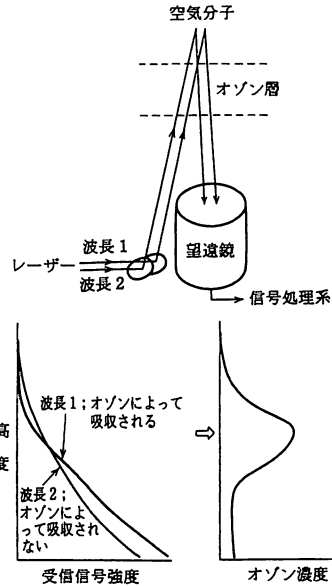


図-5 オゾンレーザーレーダーの測定原理⁶⁾

遠鏡で集め、検出器（光電子増倍管）によって電気信号に変換する（図-5）。オゾンによる吸収を受ける波長の信号は、オゾン濃度の高い高度で大きく減衰する。この2波長の信号を比較することによりオゾンの高度分布が得られる。具体的には、2波長の信号の比の対数を取り、それを高度によって微分するのであるが、オゾンを導出するアルゴリズムの単純さが、系統誤差の少ない一因である。高度別のオゾンのトレンドの検出や人工衛星に搭載したオゾンセンサーの検証に使用されている。日本でも、国立環境研究所や気象研究所に大型のオゾンレーザーレーダーがあり、観測を続けている（図-6）。

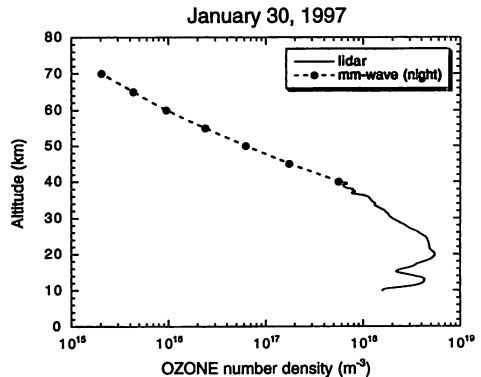


図-6 国立環境研究所のオゾンレーザーレーダー（実線）とミリ波分光計（破線）によって観測したオゾン鉛直分布

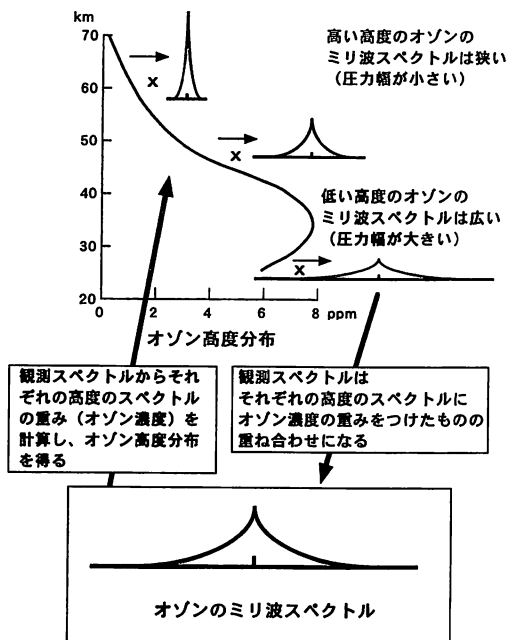


図-7 ミリ波スペクトルからオゾン鉛直分布を計算する方法

5.2 マイクロ波（ミリ波）分光計

マイクロ波分光計は、分子の回転遷移に基づく発光スペクトル線形をヘテロダイン法を用いて観測する。分子がマイクロ波を放出した高度によって圧力広がり異なるので、O₃、H₂O、ClO等の濃度の鉛直分布を測定することが可能である。原理を図-7に示す。太陽光を光源としたり、太陽光が雑音になるということがないので昼夜の別なく連続的に観測できる。上部成層圏の観測は容易であるが、高度20km以下の観測には工夫が必要である。とくに、オゾンが塩素と結びついて出来るClOの観測は他の測器では困難なため、オゾン層破壊の証拠物質を測定できる装置として重要である(図-8)。国立環境研究所と名古屋大学でミリ波分光計によるオゾン観測が行われている。また、通信総合研究所と名古屋大学ではClO観測用の分光計の開発が行われている。

5.3 可視・紫外分光計

太陽や月、星を光源として、NO₂、O₃、OCIO、BrO、NO₃など紫外・可視部に吸収を持つ気体分子のスペクトルを観測して、これらの気体の気柱全量を求めることができる。太陽光を用いる場合、朝夕の薄明時の天頂からの散乱光を使用する太陽放射天頂散乱分光法(図-9)を用いると、①成層圏において非常に長い光

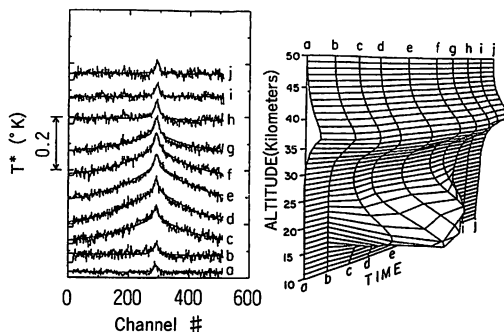


図-8 南極マクマード基地で観測されたClOのスペクトル及び得られた鉛直分布の日変化⁷⁾

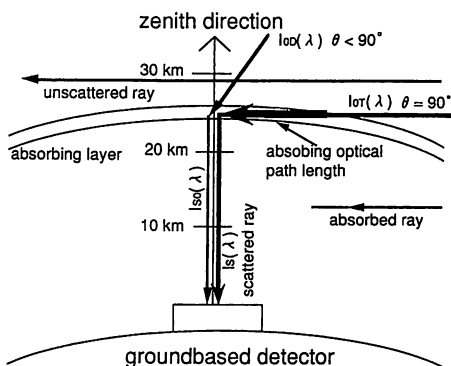


図-9 可視分光観測（太陽放射天頂散乱分光法）の原理⁸⁾

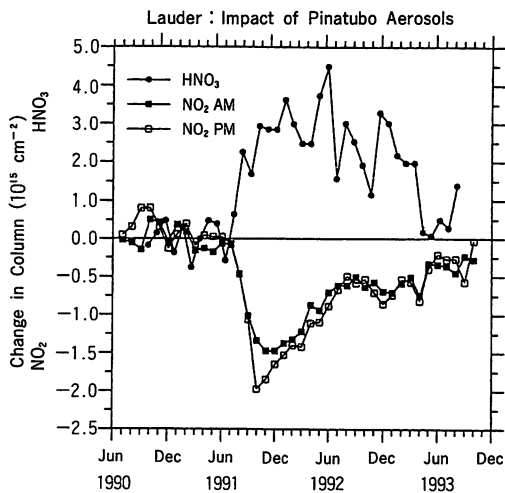


図-10 ピナツボ火山噴火に伴う成層圏中のHNO₃の増大(黒丸)とNO₂の減少(■;日の出時, □;日没時)⁹⁾

路を取ることができるので「成層圏気柱全量」を測定することが可能であり、②高い感度が期待できる、③観測が天候に左右されにくいという利点がある。

ニュージーランドでは435.0nm～448.8nmの波長領域の太陽放射天頂散乱分光法によりO₃とNO₂の同時観測を行っている。名古屋大学太陽地球環境研究所が北海道で同様の観測を行っている。この他、南極における月光直達光によるOCIOの観測(403nm～453nm)や同じく南極における月光直達光によるNO₃の観測(640nm～670nm)も報告されている。ピナツボ火山噴火後には硫酸エアロゾル上の不均一反応でNO₂が減少しHNO₃が増加したが(図-10)、前者は可視分光計で、後者はこれから述べる赤外分光計によって見事に観測された。

5.4 赤外分光計

赤外域には分子の数多くの吸収スペクトルがあるため、太陽光を光源として分子の赤外スペクトルを測定することにより、オゾン層破壊に関する多くの分子の気柱全量が観測できる。最近では、ミリ波分光計と同様に分子のスペクトルの圧力幅が高度によって異なることを利用して、分子の高度分布を求めることが行われるようになってきた。これは、高い波長分解能を持ったフーリエ変換赤外分光計(FITR)が安定して動作するようになってきたためである。特に、不均一反応で分解するClONO₂やHCl、その結果として生成するHNO₃が観測出来ることは重要である。この他、フロン、メタン、更には最近新たな温暖化物質として問題になり始めたSF₆の気柱全量が観測されている。我が国では、名古屋大学太陽地球環境研究所、気象研究所が観測を行っている(図-11)。また、東北大学では、赤外半導体レーザーを用いた赤外レーザーヘテロダイン分光計によってオゾン、N₂Oの高度分布の観測を

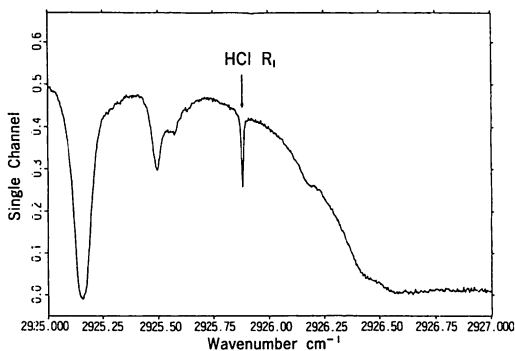


図-11 フーリエ変換赤外分光計によって測定したHClのスペクトル¹⁰⁾

行っている。

6. 終わりに

地上からの観測には同一地点で長期間観測できるという長所がある。1990年代に入って、多くの観測地点で様々なオゾン層破壊関連物質の観測が可能になってきた。衛星観測は地球規模のデータを提供するが、観測地域が季節によって変わるなどの短所もある。やはり相互補完的な観測が重要である。近年、三次元の化学輸送モデルが毎日の物質濃度三次元分布を計算し、観測と直接比較できるようになった。観測データと比較するとかなり良く一致している。しかし、観測したオゾン層の状況は、毎年のように驚きの連続である。三次元モデルによる将来予測はこれからである。オゾン層の回復の兆し、回復が遅れるのであればその兆しを早期に捉え、モデルによる将来予測をより確かなものにするような長期観測を行うことがますます重要になってきている。

引用文献

- 1) Scientific Assessment of Ozone Depletion : 1994 WMO Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 37 (1995).
- 2) Austin, J., Butchart, N., Shine, K. ; possibility of Arctic ozone hole in a doubled-CO₂ climate, Nature, 360 (1992), 221-225.
- 3) Bass, A. M., Pauer, R.J.;The ultraviolet absorption cross-section of ozone : I The measurements, proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Halkadiki, Greece, Zerefos, C. S. and Ghazi, A. (eds.), (1985), 606-610.
- 4) 気象庁;「地球温暖化監視レポート1992」, (1993), P53.
- 5) Nakane, H., et al. ; Vertical profiles of temperature and ozone observed during DYANA campaign with NIES ozone lidar system at Tsukuba, J. Geomag. Geoelectr., 44 (1992), 1071-1083.
- 6) 環境庁「オゾン層保護検討会」編, 「オゾン層を守る」日本放送出版協会 (1989).
- 7) de Zafra, R. L., et al. : New observation of a large concentration of ClO in the springtime lower stratosphere here over Antarctica and its implications for ozone-depleting chemistry, J. Geophys. Res. 94 (D 9) (1989), 11423-11428.
- 8) 中村 圭, 近藤豊, 小池 真, Budiyono, A. : 高精度二酸化窒素・オゾン測定用分光器の開発と比較観測, 第3回大気化学シンポジウム講演集 (1993), 1-4.
- 9) Koike, M., et al.: Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between NO₂ and HNO₃, Geophys. Res. Lett., 21 (1994), 597-600.
- 10) 鈴木勝久, 近藤豊, 小池 真, 中島英彰, 鳥山哲司; FTIRによる成層圏大気微量成分の観測, 平成4年度文部省科学研究費補助金総合研究 (A) 研究成果報告書, 地球大気環境高精度観測システムの研究 (1997), 35-42.